Münster. 1928, № 39

Phil. Diss.

Chemie

Fluoreszenz und chemische Konstitution

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westfalen)

vorgelegt von

Ludwig Stroetzell

aus

Oberhausen (Rhld.)

Druck von Heinrich Buschmann, Münster i. W., Drubbel 16/17

1928

Referent: Prof. Dr. H. Ley
Dekan: Prof. Dr. Mecking

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 7. 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN!

Fluoreszenz und chemische Konstitution.

Die chemische Bedeutung der Fluorenszenz trat erst in die Erscheinung, als R. Meyer[1]) und andere[2]) fanden, daß Beziehungen zwischen dem Bau eines Moleküls und der Eigenart zu fluoreszieren bestanden. Wesentlich erweitert wurden diese Anschauungen durch Versuche von Stark[3]), die zeigten, daß immer mit einer Fluoreszenz auch selektive Absorption des Lichtes verbunden ist; und zwar wird die Fluoreszenz bedingt durch Absorption in einem nach Rot zu abschattierten Bandenspektrum. Bei analog zusammengesetzten Benzolderivaten entspricht einer stärkeren Fluoreszenz stets eine stärkere selektive Absorption.

Von weittragender Bedeutung war die Entdeckung Starks, daß Benzol ultraviolette Fluoreszenz aufweist und daß diese durch den Einfluß von Substituenten in charakteristischer Weise verändert werden kann.

Je nachdem nun der Substituent das Fluoreszenzspektrum der Grundsubstanz, z. B. des Benzols verändert, spricht man von bathofloren Gruppen als solchen, die die Fluoreszenzbande nach längeren Wellen und hyposofloren Gruppen, die sie nach kürzeren Wellen verschieben. Außerdem bewirkt gewöhnlich jede konstitutive Veränderung, z. B. Substitution, eine Verstärkung oder Schwächung der Intensität des Fluoreszenzspektrums.

Bei den Substituenten, die die Intensität der Fluoreszenz vergrößern, spricht man von auxofloren, im entgegengesetzten Falle von diminofloren Gruppen.

Atomkomplexe, die eine bestehende Fluoreszenz, z. B. des Benzols, am stärksten beeinflussen, sind die Amino- und Hydroxylgruppen, ferner die Cyan-, Methoxyl- und Vinylgruppe. Ihre Wirkung ist sowohl bathoflor wie auxoflor. Die Halogene bewirken nur eine geringe Verschiebung der Fluoreszenzbande, gleichzeitig eine Schwächung der Intensität, die mit dem Atom-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 468. (1897))
[2]) H. Kaufmann, Die Beziehungen zwischen Fl. u. chem. Konst (1906), H. Ley, Ztschr. f. ang. Chem. **21**, 2027 (1908).
[3]) Phys. Ztschr. **9**, 85 (1908).

gewicht des Halogens von Fluor zum Jod abnimmt. Die Alkylgruppen besitzen schwach bathoflore, gewöhnlich diminoflore Wirkung. Eine schon stärker bathoflore und diminoflore Wirkung zeigen die Carboxyl- und Nitrogruppen. Letztere löschen in der Regel die Fluoreszenz aus.

Sind mehrere Substituenten gleichzeitig vorhanden, so zeigt sich gewöhnlich ein additives Verhalten, doch können hier auch andere Effekte z. B. eine Vernichtung der Fluoreszenz auftreten.

Vorliegende Arbeit knüpft an eine Beobachtung von H. Ley und v. Engelhardt[4]) an, der zufolge die Cyangruppe zu den stark auxofloren Gruppen gehört. Benzonitril zeigt starke ultraviolette Fluoreszenz. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde nun untersucht, wie verschiedene Substituenten die Fluoreszenz der Grundsubstanz beeinflussen. Dabei ist die Frage von Bedeutung: Läßt sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen im optischen Verhalten zwischen den in ortho- und den in para-Stellung substituierten Nitrilen? Ferner wurden noch die optischen Eigenschaften einiger aromatischer Dicyane sowie die eines aliphatischen Dicyans untersucht.

Parallel mit den Messungen der Lage und Intensität der Fluoreszenz wurde das Absorptionsspektrum der untersuchten Substanz gemessen, sowie eine Aenderung desselben durch chemische Faktoren.

Als Ausgangs- und Vergleichssubstanz diente das schon aus früheren Messungen bekannte und von mir nochmals untersuchte Benzonitril. Wie bereits bekannt, vermag die Cyangruppe (—C≡N) im Benzolkern starke Fluorenszenz zu erregen. Das Absorptionsspektrum des Benzonitrils, das qualitativ nach der Grenzabsorptionsmethode sowie quantitativ (vgl. Tafel 1) gemessen wurde, zeigt ein deutliches Band, mit einem Maximum bei $1/\lambda = 3700$, und einem Minimum bei $1/\lambda = 4120$.

Das Fluoreszenzspektrum des Benzonitrils ist von ziemlich starker Intensität ($I = 20$) und erstreckt sich zwischen $1/\lambda = 2800$ bis 3590.

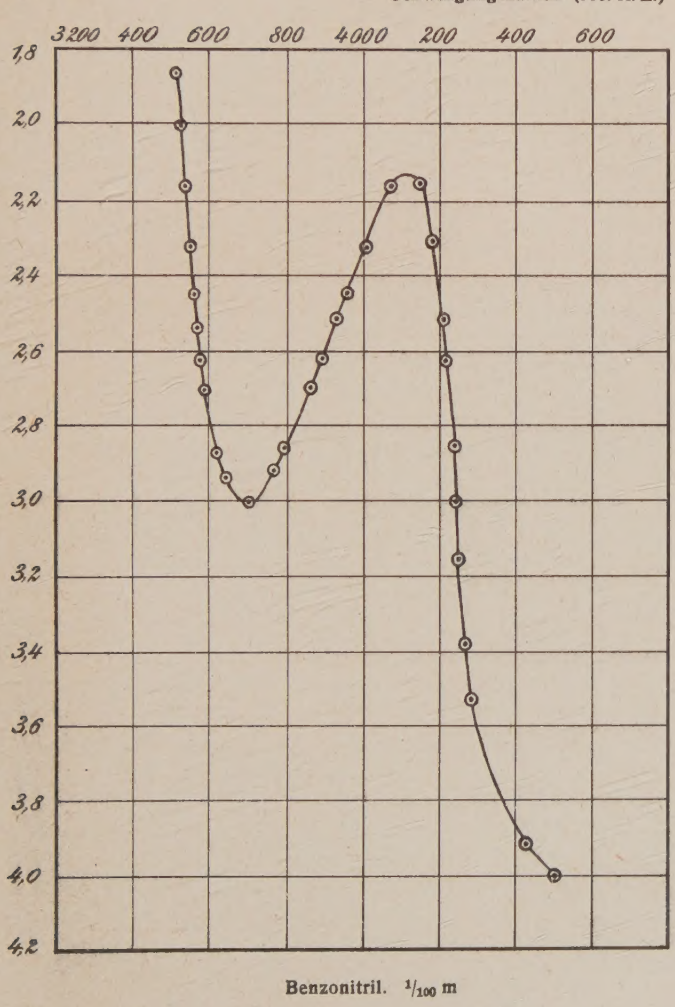
Beim 1,3 Dimethyl, 2 Benzonitril ruft die Einführung zweier Methylgruppen in das Benzonitril eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen zu hervor. Der Körper besitzt ein tiefes Band, Maximum bei $1/\lambda = 3560$, Minimum bei $1/\lambda = 3950$ (Fig. VIII.)

Die Fluoreszenzbande zeigt deutliche Verschiebung nach Rot zu mit einer gleichzeitigen geringen Schwächung. Das Band erstreckt sich zwischen $1/\lambda = 2490$—3430.

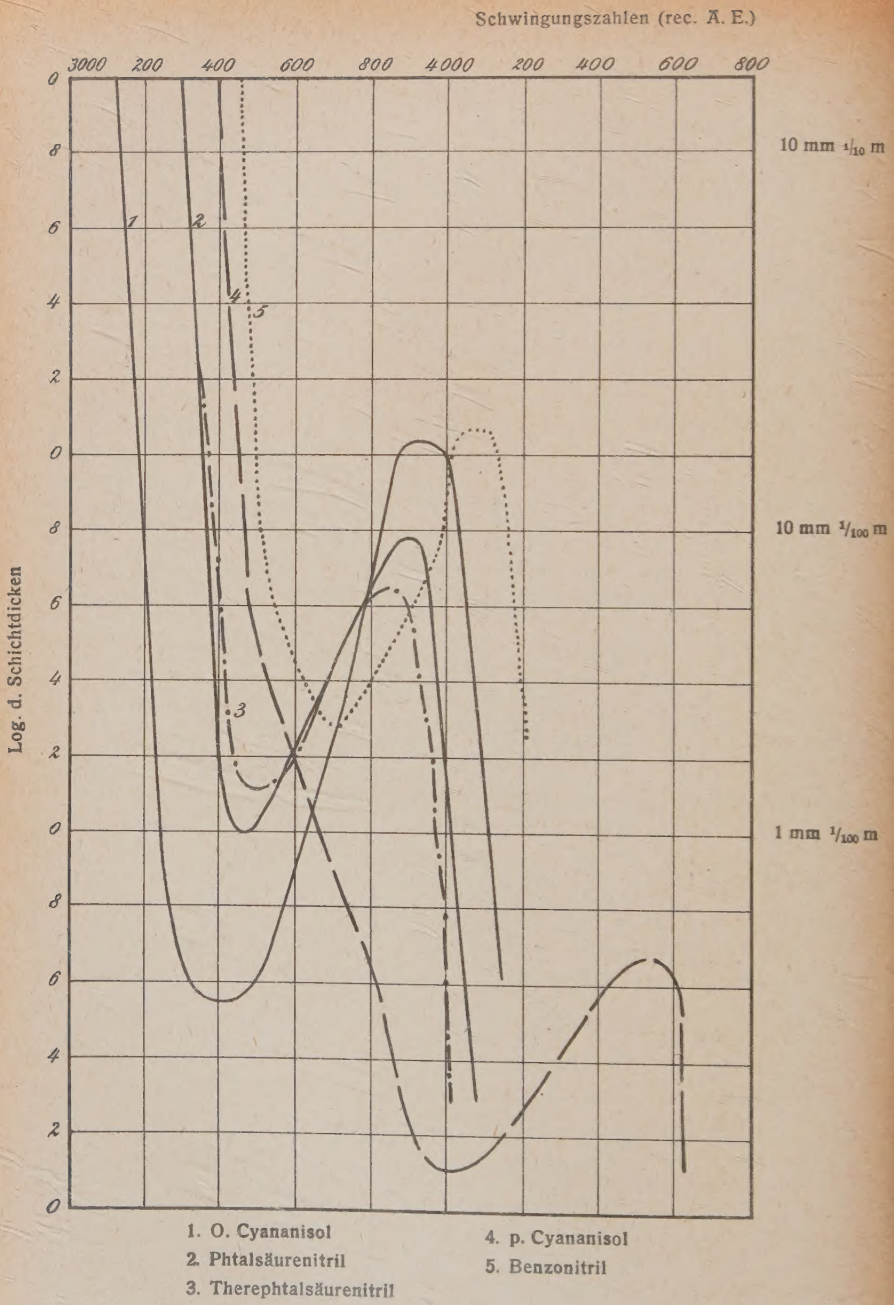
Das ortho- und das para-Phtalsäurenitril zeigen keine wesentlichen Unterschiede in den Absorptionsspektren (Fig. II). Beide

[4]) Ley u. Engelhardt, Ztschr. f. phys. Chem. 74 1 (1910).

Figur I


Schwingungszahlen (rec. Ä. E.)
3200 400 600 800 4000 200 400 600
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
3,6
3,8
4,0
4,2
Benzonitril. 1/100 m

Figur II



1. O. Cyananisol
2. Phtalsäurenitril
3. Therephtalsäurenitril
4. p. Cyananisol
5. Benzonitril

besitzen nach anfänglich gleicher kontinuierlicher Absorption ein fast gleiches Band, das der Bande des Benzonitrils gegenüber nach längeren Wellen verschoben ist. Das Maximum der o-Verbindung liegt bei $^1/\lambda = 3470$, das der p-Verbindung bei $^1/\lambda = 3500$. Die Fluoreszenzbande der ortho-Verbindung liegt zwischen $^1/\lambda$ 2000—3400 und die der para-Verbindung zwischen $^1/\lambda$ 2350 bis 3340. Die Intensität ist bei beiden geschwächt, am stärksten bei der para-Verbindung.

Die eigenartigen Fluoreszenzerscheinungen des Dicyanstilbens waren aus früheren Untersuchungen [5]) bekannt. Darnach zeigte eine 1/200 mol. frischbereitete Lösung, auf Fluoreszenz untersucht, ein Band zwischen $^1/\lambda$ 2200—2620 von der ungefähren Intensität I = 25.

Wurde die Lösung gemessen, nachdem sie 12 Stunden im Dunkeln aufbewahrt war, so betrug die Intensität nur noch I = 2. Dieselbe Lösung zwei Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt und dann gemessen, zeigte eine Erhöhung der Intensität gegenüber der ersteren I = über 25. Außerdem schieden sich hierbei kleine Kristalle aus, was bei der in der Dunkelheit aufbewahrten Lösung nicht der Fall war.

Anders verhielt sich jedoch die Fluoreszenz des Dicyanstilbens in chloroformischer Lösung. Ein Unterschied in der Intensität ist kaum wahrzunehmen, auch scheiden sich nach Belichtung durch Sonnenlicht keine Kristalle ab. Höchstwahrscheinlich handelt es sich bei diesem verschiedenen Verhalten um den Einfluß des Lösungsmittels, das mit dem gelösten Stoff Verbindungen, z. B. Hydrate, Alkoholate etc. eingeht, die die Fluoreszenz der Moleküle dann in verschiedenartiger Weise beeinflussen.

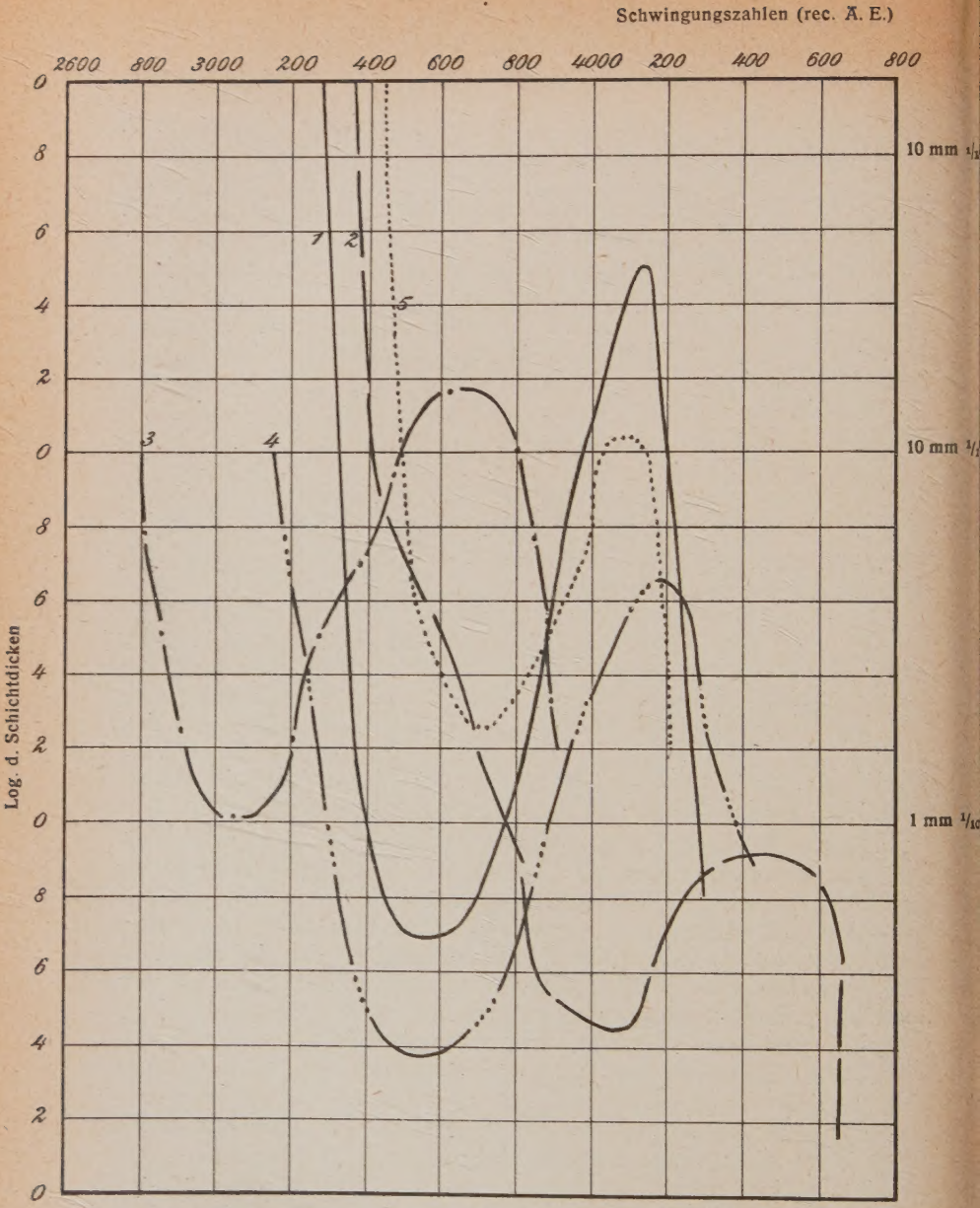
Im Vergleich zum Dicyanstilben haben wir es beim Diphenylbernsteinsäurenitril mit einer vollkommen gesättigten Verbindung zu tun. Die selektive Absorption erstreckt sich zwischen $^1/\lambda$ 3700 bis 4200 (Maximum bei $^1/\lambda = 3840$, Minimum bei $^1/\lambda = 4220$), gleichzeitig ist die Absorptionsbande gegenüber der des Benzonitrils nach kürzeren Wellen verschoben (Fig. VIII). Der Körper zeigt nur äußerst schwache Fluoreszenz, deren spektrale Lage mit vollkommener Sicherheit nicht anzugeben ist.

Nach früheren Befunden ist der Einfluß der Cyangruppe ganz ähnlich dem der Hydroxylgruppe, z. B. beim Phenol. Es war interessant zu erfahren, welchen Einfluß die in den Kern des Benzolringes eingeführte Hydroxylgruppe auf die Fluoreszenz des Nitrils ausüben wird.

Bei der Einführung des Hydroxyls in ortho-Stellung zur Cyangruppe, also beim ortho-Cyanphenol, zeigt sich nun eine starke bathoflore sowie auxeflore Wirkung. Das Absorptions-

[5]) E. Goebel, Diss. Münster (1924).

Figur III



1. O. Cyanphenol
2. p. Cyanphenol
3. O. Cyanphenol + C_2H_5ONa.
4. p. Cyanphenol + C_2H_5ONa.
5. Benzonitril

spektrum weist ein charakteristisches tiefes Band auf mit selektiver Absorption zwischen $^1/\lambda$ 3300—4000, Maximum bei $^1/\lambda$ = 3560, Minimum $^1/\lambda = 4140$ (vergl. Figur III). Die Bande ist gegenüber der Benzonitrilbande nach längeren Wellen verschoben. Der Körper besitzt eine breite Fluoreszenzbande starker Intensität von $^1/\lambda$ 2280—3200 mit einem Maximum bei ca. $^1/\lambda$ 3000.

Die Wirkung der Hydroxylgruppe in der 1,4 Stellung, also beim para-Cyanphenol, ist ähnlicher Art. Die selektive Absorption ist gegenüber der der o-Verbindung nach kürzeren Wellen verschoben. Im Vergleich zur ortho-Verbindung weist hier die Absorptionskurve kein so tiefes Band auf, sondern wir haben ein flacheres Band. Die Intensität der Fluoreszenzbande ist weniger stark wie die der ortho-Verbindung, ungefähr gleich der des Benzonitrils I = 20 und erstreckt sich zwischen $^1/\lambda$ 2500–3490.

Bei der Salzbildung der beiden isomeren Cyanphenole durch einen Ueberschuß von Natriumäthylat tritt bei beiden Absorptionsbanden eine beträchtliche Verschiebung in Richtung nach längeren Wellen ein (Fig. IV). Diese Verschiebung der Absorption nach Rot hängt wahrscheinlich mit einer Veränderung im Ringsystem, dem Absorptionszentrum, zusammen. Nach dem Vorgang:

$$R \cdot OH \longrightarrow R \cdot O'$$

tritt die für die Ionenbildung wichtige Hydroxylgruppe in direkte Bindungen mit R, was bei der Salzbildung innigere Verkettung von R mit O durch das Kraftliniensystem zur Folge hat. Dieses bewirkt die Verschiebung der Absorption nach Rot[6]).

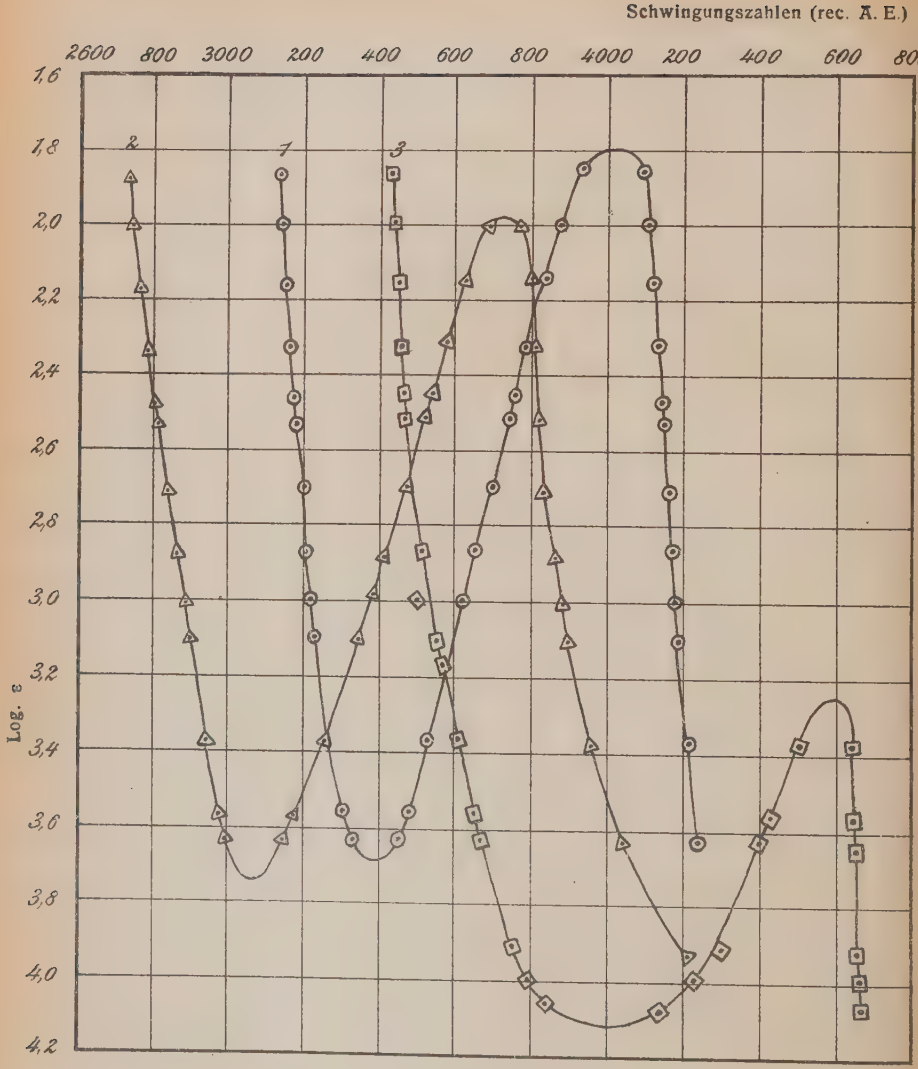
Bei den Fluoreszenzspektren tritt ebenfalls eine deutliche Verschiebung nach Rot auf mit einer gleichzeitigen Schwächung der Intensität, die bei der para-Verbindung am stärksten in die Erscheinung tritt. Die Fluoreszenzbande beim Natriumsalz der o-Verbindung liegt zwischen $^1/\lambda$ 2000—2800, die der para-Verbindung zwischen $^1/\lambda$ 2100—3100.

Beim Orthocyananilin, das schon in alkoholischer Lösung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit bläulich-violetter Farbe sichtbar fluoresziert, zeigt sich die stark bathoflore sowie auxoflore Wirkung der Aminogruppe sehr deutlich. Auch hier zeigt die Absorptionskurve, ähnlich wie beim Ortho-Cyanphenol, ein typisches tiefes Band, Maximum bei $^1/\lambda = 3120$, Minimum bei $^1/\lambda = 3730$, das gegenüber der Benzonitrilbande beträchtlich nach Rot verschoben ist (Fig. V). Ortho-Cyananilin besitzt ein breites Fluoreszenzband sehr starker Intensität I = 32 von $^1/\lambda$ 2000—2870.

Aehnlich wie bei den Cyanphenolen tritt auch hier die bemerkenswerte Tatsache hervor, daß bei der para-Verbindung des Cyananilins die Absorptionsbande nach kleineren Schichtdicken hin bedeutend flacher ist wie bei der ortho-Verbin-

[6]) Siehe H. Ley „Farbe und Konstitution". pag. 141. Leipzig (1911).

Figur IV



1. O. Cyanphenol
2. O. „ „ + C_2H_5ONa.
3. p. Cyanphenol

dung. Auch ist die Absorption weniger stark wie die der ortho-Verbindung nach längeren Wellen verschoben im Vergleich mit der Bande des Benzonitrils. Ebenfalls ist die Intensität der Fluoreszenz bedeutend geschwächt gegenüber der órtho-Verbindung; sie erstreckt sich zwischen $^1/\lambda$ 2280—3140.

Bei beiden Isomeren wird durch Zusatz eines beträchtlichen Ueberschusses von optisch reiner Salzsäure (1 Mol. Amin: 10 Mol Salzsäure) das Absorptionsband gegen die Benzonitrilbande nur wenig nach kürzeren Wellen verschoben (Fig. VI). Diese geringe Verschiebung nach Ultraviolett erklärt sich vielleicht so,

$$R—NH_2 \longrightarrow RNH_3Cl$$

daß die Bindung der Aminogruppe mit dem Absorptionszentrum R durch Absättigen mit Säure geschwächt wird, was einer Verringerung der Lockerung der Elektronen im Absorptionszentrum entspricht und begleitet wird von einer Verschiebung der Absorption nach Ultra-Violett zu.

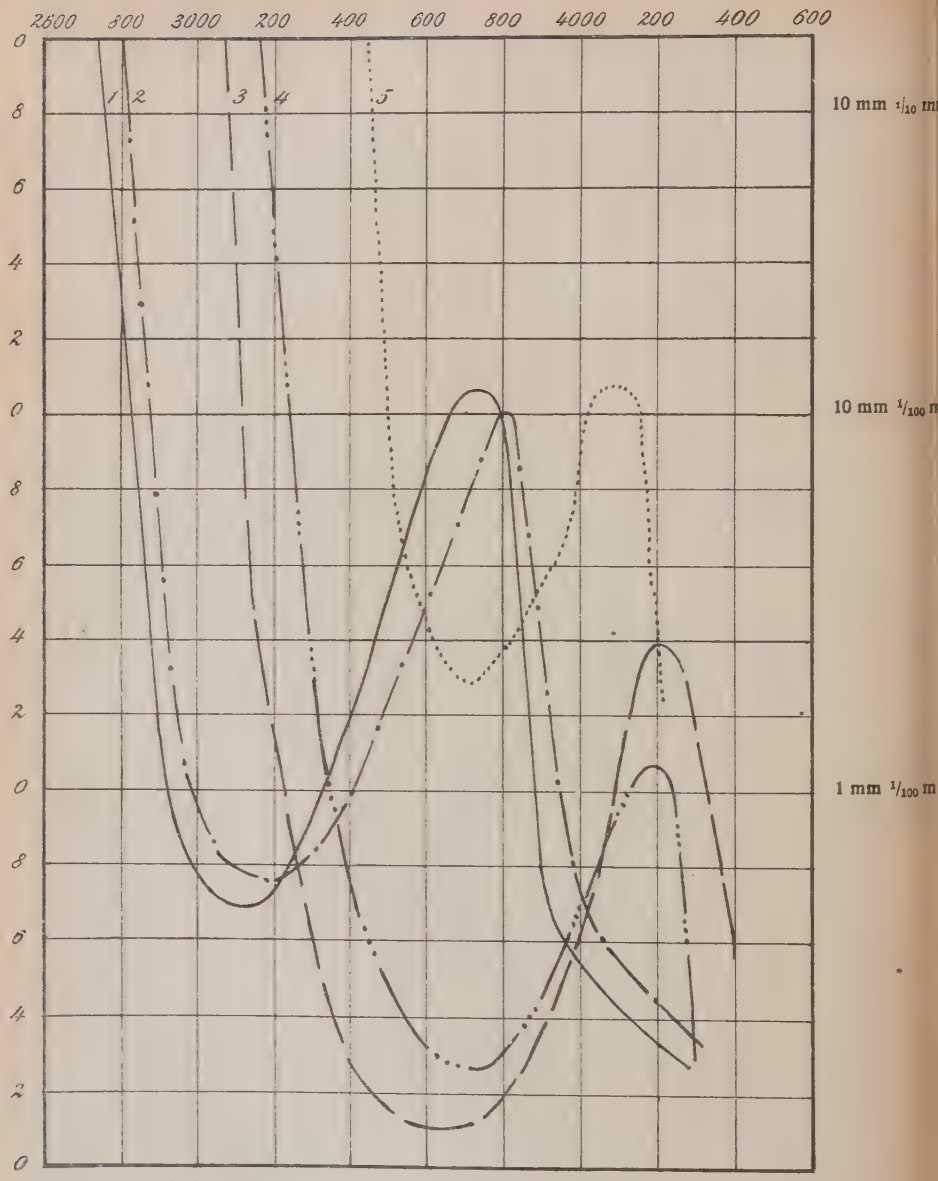
Nach Analogien sollte man erwarten, daß im vorliegenden Falle die mit dem Benzolkern verbundene Aminogruppe durch Salzbildung mit Säuren optisch gewissermaßen ausgeschaltet würde und daß damit das Absorptionsspektrum des salzsauren Cyananilins dem des Benzonitrils ähnlich werden würde. Wie die Kurventafel VI ersehen läßt, ist das nicht der Fall. Der Grund dafür kann darin liegen, daß im Chlorhydrat des Cyananilins die NH_2- und CN-Gruppe noch in irgendeiner Beziehung voneinander abhängig sind. Versetzt man das Chlorhydrat des ortho-Cyananilins mit der äquivalenten Menge Ammoniak und mißt dann, so sollte man die Kurve des Cyananilins erwarten. Wie die Kurventafel VII ersehen läßt, sind die Kurven fast identisch.

In Verbindung hiermit wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption geprüft. Bei diesen Untersuchungen lassen sich Regelmäßigkeiten allgemein nicht aufstellen. Soweit bekannt, ist bei einem Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption diese meistens auf chemische Ursachen zurückzuführen. Erwähnt seien hier aus der anorganischen Chemie das Jod [7]), das durch Lösungsmittel verschiedener Art außerordentliche Farbveränderungen erleidet; und aus der organischen Chemie das 3 Aminophtalimid, das nach Kauffmann [8]) in verschiedenen Lösungsmitteln auch wechselnde Fluoreszenz zeigt.

Im Falle des salzsauren ortho-Cyananilins wurden die Absorptionsverhältnisse des ortho-Cyananilins nach Zusatz von alkoholischer als auch wässriger Salzsäure quantitativ untersucht. Dabei zeigte sich, daß bei der wässrigen salsauren Lösung die

[7]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, III/324, Lpz. (1905).
[8]) Zeitschrf. f. phys. Chemie 50/351 (1905).

Figur V


Schwingungszahlen (rec. Ä. E.)
2600 800 3000 200 400 600 800 4000 200 400 600
0 8 6 4 2 0 8 6 4 2 0 8 6 4 2 0
1 2 3 4 5
10 mm 1/10 m
10 mm 1/100 m
1 mm 1/100 m
Log d. Schichtdicken
1. O. Cyananilin
2. O. „ „ + 10 H Cl.
3. p. Cyananilin
4. p. „ „ + 10 H Cl.
5. Benzonitril

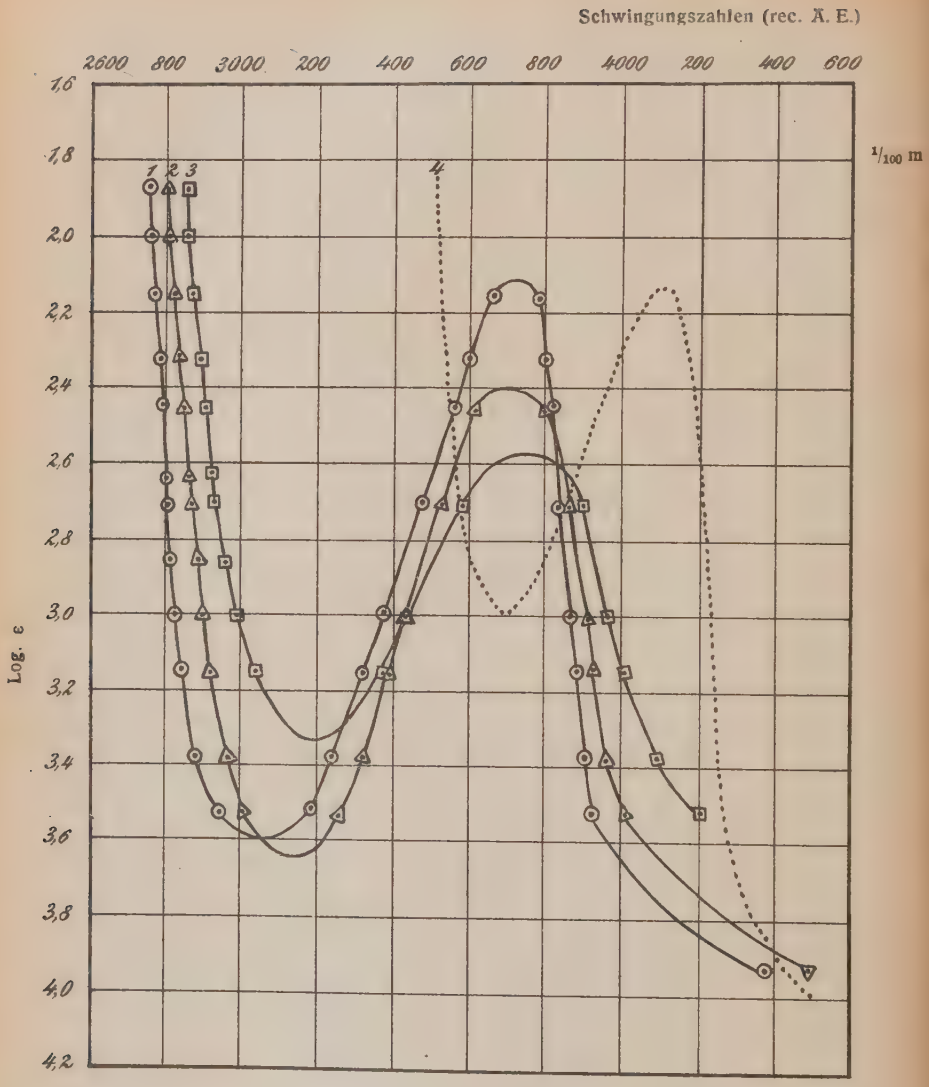
Absorptionsbande nach kürzeren Wellen hin verschoben wird (Fig. VII). Vielleicht rührt auch hier dieser Einfluß von Verbindungen her, die der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel bildet, z. B. Hydraten, Alkoholaten usw., die dann die Absorption oder Fluoreszenz in der einen oder anderen Weise beeinflussen können.

Das Absorptionsspektrum des ortho-Cyananisol weist ein tiefes Band auf mit einem Maximum bei $1/\lambda = 3400$, Minimum bei $1/\lambda = 3940$, das gegen die Benzonitrilbande nach längeren Wellen hin verschoben ist (Fig. II). Charakteristisch ist, daß auch hier wieder wie bei den bisher erwähnten Isomeren die Absorptionsbande des para-Cyananisols im Gegensatz zu der der ortho-Verbindung weniger stark nach Rot verschoben ist und hier ebenfalls erst wieder bei geringeren Schichtdicken ein flaches Band zeigt. Bei den Fluoreszenzerscheinungen äußerst sich der bathoflore Einfluß der Methoxylgruppe ebenfalls; auch hier ist die Verschiebung der Bande nach Rot zu bei der para-Verbindung weniger stark. Das Fluoreszenzspektrum des ortho-Cyananisols weist stärkere Fluoreszenz auf als das der para-Verbindung. Ersteres liegt zwischen $1/\lambda$ 2260—3560, letzteres zwischen $1/\lambda$ 2470—3560.

Untersuchte Substanz	Fluoreszenz	Intensität	Maximum der selektiven Absorption
Benzonitril	2800—3590	I = 20	3700
o. Phtalsäurenitril . . .	2000 – 3400	I = 10	3470
Therephtalsäurenitril . .	2350—3340	I = 8	3500
Diphenilbernsteinsäurenitril	3175 – 3680	I = 5	3840
Fumarnitril	—	—	—
ortho-Cyanphenol . . .	2280—3200	I = 30	3560
para-Cyanphenol . . .	2500 – 3490	I = 25	ca. 4000
o. Cyanphenol + 5 C_2H_5ONa	2000 2800	I = 30	3080
p. Cyanphenol + 5 C_2H_5ONa	2100—3100	I = 10	3550
o. Cyanilin	2000—2870	I = 32	3120
p. Cyanilin	2000—3240	I = 20	3630
o. Cyanilin + 10 HCl . .	2000—3100	I = 25	3180
p. Cyanilin + 10 HCl . .	2000 – 3400	I = 15	3730
o. Cyananisol	2350 - 3270	I = 22	3400
p. Cyananisol	2970—3590	I = 20	4020
1,3 Dimethyl- 2 Benzonitril	2490—3430	I = 15	3560
Phenylrhodanid	2200—3100	I = 1	—

Der Einfluß der in chemischer Beziehung der Cyangruppe ähnlichen Rhodangruppe wurde durch Untersuchung des Rhodanbenzols geprüft. Dieses ist durch wesentlich stärkere Absorption als jenes ausgezeichnet (s. qualitative Messung: Tafel VIII), die

Figur VI

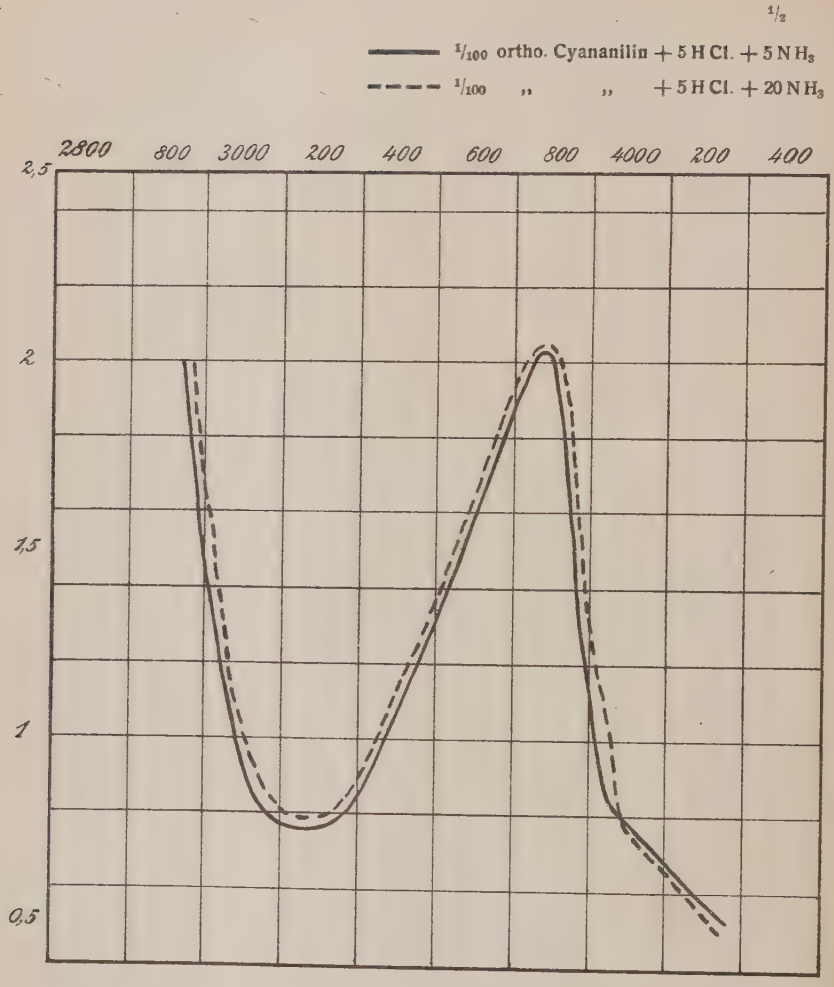


1. O. Cyananilin
2. O. „ „ + 10 H Cl. alkoh. Lösg.
3. O. „ „ + 10 H Cl. wässrige Lösg.
4. Benzonitril

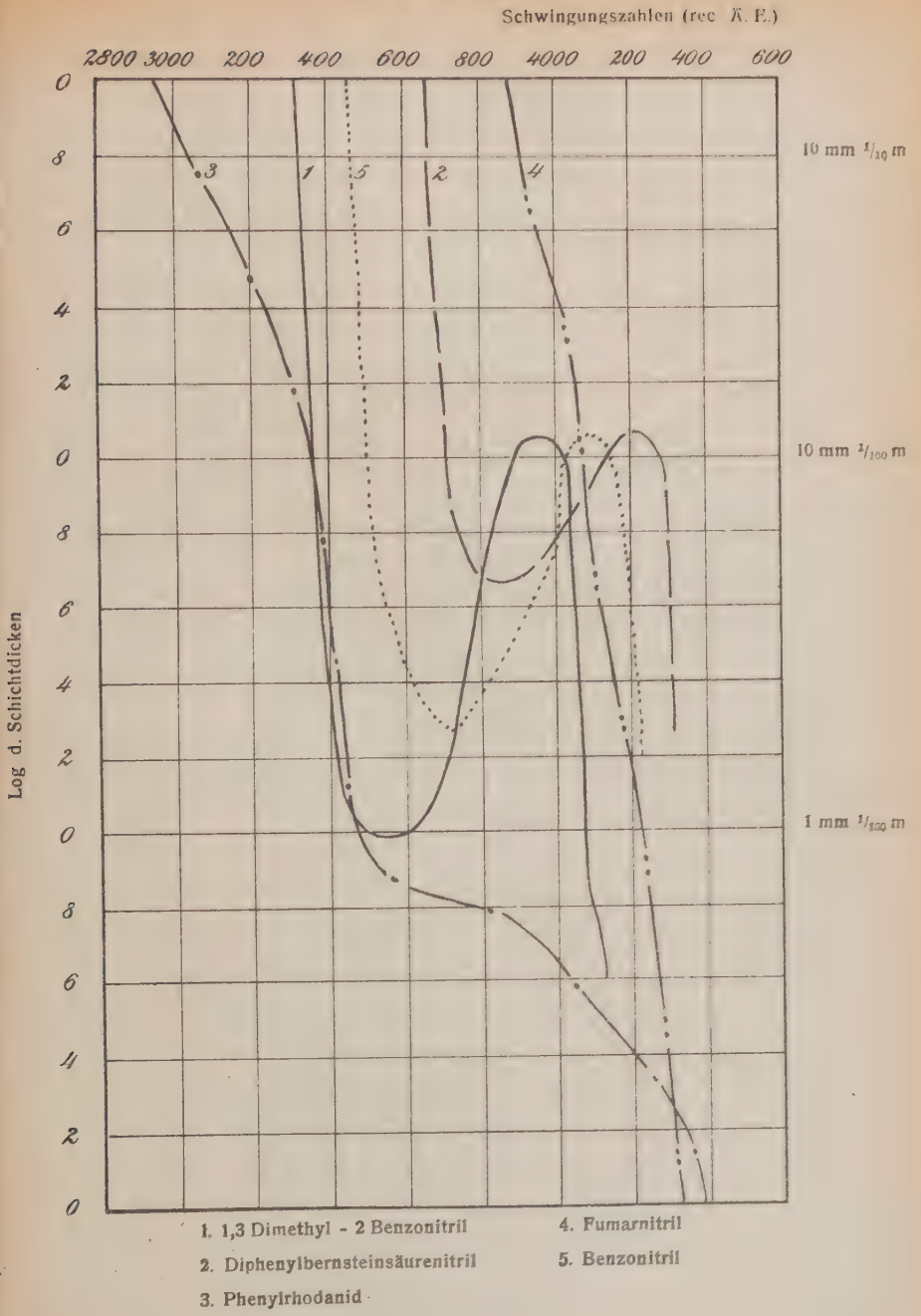
sich besonders im Gebiet der langen Wellen bemerkbar macht. Anstelle des tiefen Bandes bei der Cyanverbindung zeigt sich beim Rhodanbenzol nur eine Andeutung von selektiver Absorption bei etwa $^1/\lambda$ 3700. Die Fluoreszenz ist nur äußerst schwach I = 1, daher kann die spektrale Lage des Bandes nur annähernd angegeben werden.

Im Anschluß an die Untersuchungen des Dicyanstilbens war es interessant zu erfahren, ob auch bei einem Vertreter dieser Gruppe aus der aliphatischen Reihe Fluoreszenz auftrat. Zu diesem Zwecke wurde das Fumarnitril untersucht. Die Untersuchung zeigte jedoch weder selektive Absorption noch Fluoreszenz, sondern kontinuierliche Endabsorption.

Figur VII


1/2
1/100 ortho. Cyananilin + 5 H Cl. + 5 N H3
1/100 „ „ + 5 H Cl. + 20 N H3
2800
800
3000
200
400
600
800
4000
200
400
2,5
2
1,5
1
0,5

Figur VIII



1. 1,3 Dimethyl - 2 Benzonitril
2. Diphenylbernsteinsäurenitril
3. Phenylrhodanid
4. Fumarnitril
5. Benzonitril

Methodischer Teil.

A. Fluoreszensmessungen.

Diese Messungen, sowie die im Anschluß daran gefertigten Absorptionsmessungen wurden in fast gleicher Weise vorgenommen, wie sie bei den Arbeiten von Stark bezw. von H. Ley und Goebel angegeben ist. Als Spektralapparat diente der große Steinheil'sche Quarzspektrograph; als Erreger der Fluoreszenz eine von der Firma Heraeus (Hanau) gelieferte Quecksilberdampflampe, die mit einer Stromstärke von 3,5 Ampère betrieben wurde. Als Belichtungsgefäß für die zu untersuchende Lösung diente bei meinen Untersuchungen ausschließlich ein mattierter Glastrog mit zwei unter einem rechten Winkel zusammenstoßenden Quarzfensterchen. Der Grund hierfür lag in der bequemeren Handhabung und vor allem in der größeren Sicherheit einer gründlichen Reinigung und genaueren Einstellung gegenüber den auch sonst verwandten Gefäße. Um die Lösungen nicht dem sich bei der Belichtung bildenden Ozon auszusetzen, und ein allzu schnelles Verdunsten des Lösungsmittels zu verhüten, wurde das Gefäß mit einer mattierten gutschließenden Glasplatte bedeckt. Für das Belichtungsgefäß wurde von H. Ley ein Stativ konstruiert, das mit einer Skaleneinteilung versehen ist. Diese Einteilung ermöglicht bei Messungen mit ein und demselben Gefäß stets dessen gleiche Einstellung vor dem Spalt des Spektrographen. Im anderen Falle konnte die Einstellung eines zweiten Gefäßes durch mehrere hintereinander gefertigte Messungen ebenso genau ermittelt werden. Im einzelnen war die gesamte Einstellung und Handhabung genau so wie sie in der Dissertation von H. Goebel[9]) „Ueber ultraviolette Fluoreszenz" näher beschrieben sind.

Die Belichtungszeit betrug bei sämtlichen Aufnahmen 30 Minuten. Die Intensität des Spektrums wurde je nach der Schwärzung auf der Platte mit bloßem Auge abgeschätzt und dann zahlenmäßig ausgedrückt. Zur genaueren Bestimmung der Wellen-

[9]) Münster 1924.

länge des Spektrums würde das linienreiche Spektrum des Eisenbogens jedesmal über und unter die Fluoreszenzaufnahme photographiert. Mit Hilfe der von Schäfer hergestellten Standardplatte, welche die reziproken Wellenlängen in A. E. angibt, wurden die Fluoreszenzspektren abgelesen. Dabei ist die Ablesung nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums meist scharf, während am entgegengesetzten Teil der Bande die Wellenlänge nur annähernd angegeben werden kann. Als Vergleichsspektren wurden einige schon früher gemessene Substanzen aufgenommen. Die Konzentration der Lösungen war bei allen Messungen 1/200 molar. Nach dem im vorhergehenden Gesagten haben sämtliche Fluoreszenzaufnahmen nur qualitativen Wert.

B. Absorptionsmessungen.

Die Absorptionsmessungen wurden qualitativ und zur Kontrolle einige quantitativ ausgeführt. Bei beiden Methoden diente als Spektralapparat wieder der große Steinheil'sche Quarzspektrograph. Als Belichtungsgefäß für die Lösung sowohl als auch für das Lösungsmittel wurde eine Küvette verwandt, die mit Quarzplatten geschlossen war, und die mit Hilfe einer Schraube die Bestimmung der Schichtdicke auf 1/100 mm gestattete. Die Küvette ruhte auf einer Schiene, die sich auf einem verschiebbaren Stativ befand, etwa eine Hand breit vom Spalt des Kollimatorrohres entfernt; sie wurde bei den qualitativen Messungen von einem Eisenbogen in einer Entfernung von 60 cm vom Spalt belichtet. Die Belichtungszeit jeder Schichtdicke betrug 20 Sekunden. Unter jede Messung wurde der Eisenbogen photographiert und mittels der früher erwähnten Standardplatte die einzelnen Spektren abgelesen. Zu diesem Zwecke legt man die photographische Platte auf eine von unten her erleuchtete Milchglasscheibe, bringt die Standardplatte in Uebereinstimmung mit dem Spektrum auf der Platte und liest dann die den Grenzabsorptionen entsprechenden Schwingungszahlen ab.

Die quantitativen Extinktionsbestimmungen wurden nach der von V. Henri[10]) angegebenen Methode durchgeführt. Man entwirft auf der Platte dicht untereinander zwei Spektren, von denen das eine nach dem Durchgang durch die Lösung t' Sekunden, das andere nach dem Durchgang durch eine gleiche Schicht des reinen Lösungsmittels die kürzere Zeit t_0 Sekunden belichtet ist. Bezeichnet man mit I' und I_0 die Intensitäten, die nach dem Durchgang durch Lösung resp. Lösungsmittel auf die Platte treffen,

[10]) Phys. Ztschr. **14**. 515 (1913).

so gilt für gleiche Schwärzung die Beziehung von Schwarzschild:

$$\frac{I_0}{I'} = \left(\frac{t'}{t_0}\right)^n$$

wo mit n ein von der Plattensorte abhängiger Faktor bezeichnet ist. Definiert man nach Bunsen und Roscoe die spezifische Ektinktion k durch die Gleichung

$$I' = I^0 \cdot 10^{-k \cdot d}$$

$$\log \frac{I'}{I_0} = k \cdot d$$

und setzt aus der Schwarzschild'schen Beziehung

$$\text{für } \log \frac{I_0}{I'} \text{ den Wert } n \cdot \log \frac{t'}{t_0} \text{ ein,}$$

so erhält man für den Bunsenschen oder dekadischen Extinktionskoeffizienten die Gleichung

$$k = \frac{n}{d} \log \frac{t'}{t_0}$$

Dividiert man beide Seiten der Gleichung durch die Konzentration c in Molen pro Liter, so ergibt sich die Molarextinktion

$$\varepsilon = \frac{k}{c} = \frac{n}{d \cdot c} \log \frac{t'}{t_0}$$

Es werden nun in den beiden Spektren die Linien gleicher Schwärzung und deren Wellenlängen ermittelt, für die sich dann die Molarextinktion der Lösung nach vorstehender Gleichung errechnen läßt. In den Kurven wird die Abhängigkeit der Molarextinktion ε resp. deren Logarithmus von den Wellenlängen eingetragen. Durch Variation der Belichtungszeit t' und der Schichtdicke lassen sich beliebige Punkte der Kurve ermitteln. Der Plattenfaktor n war zu 0,93 bestimmt worden.

Die Anordnung bei der Durchführung der Messungen war folgende: Als Lichtquelle diente ein Funke zwischen Eisen- und Nickelelektroden. Die Energie für den Funken wurde von einer Akkumulatorenbatterie von 44 Volt Spannung geliefert, mit der ein Induktorium mit der Stromstärke von 3,5 Ampère betrieben wurde. Zur Erhöhung der Capazität wurden in den Sekundärstromkreis zwei Leydener Flaschen eingeschaltet. Zwischen Absorptionskuvette und Lichtquelle befand sich eine Sammellinse aus Quarz. Die Belichtungszeit betrug für das Lösungsmittel 5 Sekunden, während die der Lösung von 20 bis 90 Sekunden variiert wurde. Zwischen je zwei Spektren der Lösung wurde ein Spektrum des Lösungsmittels photographiert. Als Beispiel sei das Schema einer solchen Messung an einer 1/200 mol. Lösung angeführt.

Schichtdicke in cm	log ε	Belichtungszeit	
1,0	2,05	20'	Lösung
		5'	Lösungsmittel
	2,16	30'	Lösung
	2,23	40'	Lösung
		5'	Lösungsmittel
	2,30	60'	Lösung
0,5	2,35	20'	Lösung
		5'	Lösungsmittel
	2,46	30'	Lösung

Die Linien gleicher Schwärzung wurden bei schwacher Vergrößerung ermittelt und die Wellenlängen mit Hilfe einer Dispersionskurve des Spektrographen, als deren Grundlage etwa 80 Linien des Eisenbogens identifiziert waren, bestimmt.

Als Lösungsmittel diente bei allen Messungen optisch reiner Alkohol, dessen Darstellung hier wegen seiner großen Wichtigkeit zur Erzielung einwandfreier Resultate kurz beschrieben werden soll.

Nachdem man durch 5—6-stündiges Kochen am Rückflußkühler mit gebranntem Marmor den 96%igen Alkohol wasserfrei erhalten hat, läßt man ihn nach erfolgter Destillation mit Merk'scher Tierkohle unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Hierauf destilliert man ihn aus einem eigens dazu hergestellten ganz aus Glas bestehenden Destilliergefäß, um ihn vor Verunreinigungen zu schützen. Der so gewonnene Alkohol zeigt nur noch in ganz großen Schichtdicken geringe Absorption und kann daher für die in Betracht kommenden Schicktdicken als optisch rein angesprochen werden.

Sämtliche Messungen wurden mit Hauff Extra Rapidplatten aufgenommen und mit Rodial entwickelt, die qualitativen bis zur durchscheinenden Schwärzung, die quantitativen 6 Minuten.

Präparativer Teil.

Ebenso wie richtige Handhabung der Apparate, äußerste Sauberkeit der Gefäße und des Lösungsmittels zur Erzielung einwandfreier Resultate unbedingt erforderlich sind, ist auch die absolute Reinheit der zu untersuchenden Präparate eine Grundbedingung. Da viele Körper noch in äußerster Verdünnung ganz merklich fluoreszieren, so würden geringe Verunreinigungen ein falsches Bild ergeben. Daher soll auf die Darstellung sowie Reinigung der Präparate kurz eingegangen werden.

Benzonitril.

Das in bekannter Weise dargestellte und durch wiederholtes Destillieren gereinigte bei 191° siedende Präparat ergab folgende Resultate (siehe Fig. I):

	Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	$^1/\lambda$
1/100 mol.	10 mm	30″	1,86	3515
		60″	2,00	3520
	4 mm	20″	2,15	3540–4080–4140
		40″	2,32	3550–4010–4180
	3 mm	40″	2,45	3560–3955–4200
		60″	2,52	3570–3940–4220
	2 mm	40″	2,62	3570–3890–4220
		60″	2,70	3580–3860–4230
		30″	2,86	3630–3790–4240
	1 mm	40″	2,92	3640–3770–4240
		60″	3,00	3700–4240
	0,6 mm	30″	3,08	4240
		40″	3,15	4250
	0,3 mm	30″	3,28	4270
		60″	3,52	4290
	0,1 mm	40″	3,92	4420
		60″	4,00	4500

1,3 Dimethyl 2 Benzonitril

wurde dargestellt durch Diazotieren des 2 Amino-m-Xylol. Als Endprodukt erhält man ein Oel, dessen niedrig siedende Fraktion bald erstarrt. Durch öfteres Umkristallisieren aus Ligroin mit Hilfe von Tierkohle erhält man den Körper in weißen Prismen vom S. P. 89 °.

Die Absorptionsmessung ergab (siehe Fig. VIII):

1/10 mol.		1/100 mol.	
10 mm	3309	10 mm	3366—3910—4010
8 mm	3309	8 mm	3380—3880—4029
6 mm	3326	6 mm	3380—3832—4038
4 mm	3341	4 mm	3400—3800—4057
3 mm	3345	2 mm	3410—3766—4075
2 mm	3352	1 mm	3745—4085
1 mm	3366—3910—4010	0,8 mm	4100
		0,6 mm	4113
		0,4 mm	4130

Phtalonitril

wurde nach der Literaturangabe [11]) dargestellt. Der S. P., des aus Wasser nach Zusatz von Tierkohle umkristallisierten Präparates lag bei 148—150 °. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. II):

1/10 mol.		1/100 mol.	
10 mm	3309	10 mm	3352
8 mm	3309	8 mm	3366
6 mm	3326	6 mm	3390—3900—3920
4 mm	3441	4 mm	3395—3800—3960
2 mm	3341	2,5 mm	3410—3760—3980
1 mm	3352	2 mm	3410—3648—3991
		1,5 mm	3420—3600—4010
		1 mm	3420—3485—4010
		0,8 mm	4020
		0,6 mm	4038
		0,4 mm	4073
		0,2 mm	4079

Therephtalsäurenitril.

Bei Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf das Therephtalylchlorid entsteht das Amid, das bei Einwirkung von

[11]) Ber. 19/1398 (1886).

wasserfreier Phosphorsäure in das Nitril übergeht. Durch öfteres Umkristallisieren aus siedendem Alkohol erhält man es rein vom S. P. 222° (Fig. II).

1/10 mol.	
10 mm	3310
8 mm	3310
6 mm	3326
4 mm	3341
2 mm	3352
1 mm	3366

1/100 mol.	
10 mm	3366
8 mm	3366
6 mm	3380 – 3846 – 3888
4 mm	3390 – 3800 – 3900
2,5 mm	3410 – 3650 – 3940
2 mm	3410 – 3650 – 3960
1,5 mm	3420 – 3600 – 3960
1 mm	3960
0,8 mm	3970
0,6 mm	3980
0,4 mm	3990
0,2 mm	4010

Dicyanstilben

wurde nach der Vorschrift von Chalany und Knoevenagel [12]) dargestellt durch Einwirkung von 2 Mol. Jod in ätherischer Lösung auf 1 Mol. Benzylcyanid in methyl-alkoholischer Lösung und tropfenweisen Zusatz von 2 Mol. Natrium in der zehnfachen Menge Methylalkohol. Reinigung der gelben Kristalle durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Hilfe von Tierkohle.

Diphenylbernsteinsäurenitril.

Der bei der Reaktion von 1 Mol. Benzylcyanid mit 1 Mol. Mandelsäurenitril in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Cyankalium sich ausscheidende Körper wird aus heißem Eisessig umkristallisiert. Kocht man mit absolutem Alkohol und filtriert, so erhält man beim Eindampfen des Filtrates das Nitril vom S. P. 160°. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. VIII):

1/100 mol.	
100 mm	3648
80 mm	3655
60 mm	3655
50 mm	3660
40 mm	3670
20 mm	3685
10 mm	3780

1/1000 mol.	
100 mm	3780—4130—4276
80 mm	3780—4130 – 4276
60 mm	3790—4135 – 4280
50 mm	3840—3935—4280
40 mm	4280
30 mm	4290
20 mm	4290

[12]) Ber. 25/288 (1892).

ortho-Cyanphenol.

Nach Tiemann wurde Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid am Rückfluß gekocht und in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Oel in 10%iger Kalilauge gelöst, angesäuert und mit Aether extrahiert. Durch wiederholtes Umkristallisieren des aus dem Aether nach Verdunstung zurückbleibenden braunen Körpers mit Hilfe von Tierkohle erhält man diesen rein in weißen Kristallen vom S. P. 97—98°. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. IV):

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
10 mm	30"	1,86	3130--3920—4070
	60"	2,00	3140—3860—4090
4 mm	20"	2,15	3150—3820—4100
	40"	2,32	3160—3780—4120
3 mm	40"	2,45	3180—3740—4130
	60"	2,52	3180—3710—4140
2 mm	40"	2,62	3200—3700—4145
	60"	2,70	3200—3700—4145
1 mm	30"	2,86	3200—3640—4160
	60"	3,00	3210—3600—4170
0,6 mm	30"	3,08	3220—3590—4180
	40"	3,15	3230—3580—4180
0,3 mm	30"	3,38	3260—3520—4200
	60"	3,52	3290—3470—4200
0,2 mm	30"	3,56	3300--3470—4200
	40"	3,62	3440—3340—4220

o. Cyanphenol + $5\,C_2H_5O$ Na.

Eine abgewogene Menge o. Cyanphenol wurde mit einem Ueberschuß von Natrium-Aethylat versetzt und sofort gemessen (siehe Fig. IV). Die Absorptionsmessung ergab:

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
10 mm	30"	1,86	2730
	30"	2.00	2730—3680—3760
4 mm	20"	2,15	2770—3610—3780
	40"	2,32	2790—3570—3800
3 mm	40"	2,45	2800—3530—3800
	60"	2,52	2820—3570—3800
2 mm	40"	2,62	2820—3570—3800
	60"	2,70	2840 - 3480—3820

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
1 mm	30″	2,86	2860—3410—3850
	60″	3,00	2880—3400—3870
0.6 mm	30″	3,08	2900—3350—3890
	40″	3,15	2910—3320—3900
0,3 mm	30″	3,38	2940—3240—3960
	60″	3,52	2970—3200—3990
0,2 mm	30″	3,56	2980—3170—4000
	40″	3,62	3000—3140—4030

Para-Cyanphenol.

Nach der Vorschrift von Ahrens[13]) wurde p. Amidophenol diazotiert und die Diazoniumsalzlösung mit Kupfersulfat und Cyankalium in der Wärme behandelt. Nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Aether resultiert ein braunes Oel, das nur allmählich erstarrt und aus wässrigem Alkohol mit Hilfe von Tierkohle umkristallisiert den S. P. 113° zeigt. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. IV):

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
10 mm	30″	1,86	3410
	60″	2,00	3415
4 mm	20″	2,15	3430
	40″	2,15	3450
3 mm	40″	2,45	3450
	60″	2,52	3450
2 mm	40″	2,62	3470
	60″	2,70	3480
1 mm	30″	2,86	3520
	60″	3,00	3520
0,6 mm	30″	3,08	3540
	40″	3,15	3560
0,3 mm	30″	3,38	3600—4480—4620
	60″	3,52	3640—4410—4620
0,2 mm	30″	3,56	3660—4410—4620
	40″	3,62	3720—4380—4630
	40″	3,92	3760—4230—4640
0,1 mm	60″	4,00	3790—4220—4640
	90″	4,06	3820—4130—4650

[13]) Ber. 20/2954 (1887).

p. Cyanphenol + 5 C_2H_5O Na

wurde in derselben Weise dargestellt wie das Salz der ortho-Verbindung. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. III):

1/100 mol.		1/100 mol.	
10 mm	3175	1,5 mm	3270—3930
8 mm	3180	1,2 mm	3290—3920
6 mm	3192—4185	1 mm	3300—3900
5 mm	3200—4145—4250	0,8 mm	3310—3845
4 mm	3225—4146—4286	0,6 mm	3340—3800
3 mm	3240—4000—4286	0,5 mm	3350—3800
2,5 mm	3240—4000—4286	0,4 mm	3390—3800
2 mm	3260—3990—4295	0,3 mm	3420—3650
1,7 mm	3260—3980		

ortho Cyananilin

wurde dargestellt durch Reduktion von o. Nitrobenzonitril mittels Zinn und Salzsäure. Das ausgeschiedene Rohprodukt, das noch Spuren von Zinn enthält, wird mit Tierkohle in ätherischer Lösung geschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers kristallisiert man aus Wasser mittels Tierkohle um. S. P. 50°.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. VI):

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	$1/\lambda$
1/100 mol.			
10 mm	30"	1,86	2750
	60"	2,00	2760
4 mm	20"	2,15	2770—3660—3780
	40"	2,32	2780—3600—3805
3 mm	40"	2,45	2790—3550—3800
	60"	2,52	2800—3500—3830
2 mm	40"	2,62	2800—3500—3830
	60"	2,70	2800—3480—3830
1 mm	30"	2,86	2810—3440—3850
	60"	3,00	2820—3380—3860
0,6 mm	30"	3,08	2830—3370—3880
	40"	3,15	2840—3320—3890
0,3 mm	30"	3,38	2880—3240—3900
	60"	3,52	2940—3180—3920
0,2 mm	30"	3,56	2990—3120—3940
	40"	3,62	3980
0,1 mm	40"	3,92	4380

o. Cyananilin + alkohol. HCl.

Eine abgewogene Menge o. Cyananilin wurde mit einem zehnfachen Ueberschuß der berechneten Menge optisch reiner alkoholischer Salzsäure versetzt. Die Absorptionsmenge ergab (Fig. VI):

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
1/100 mol.			
10 mm	30"	1,86	2800
	60"	2,00	2800
4 mm	20"	2,15	2810
	40"	2,32	3820
3 mm	40"	2,45	2850—3610—3820
	60"	2,52	2860—3560—3835
2 mm	40"	2,62	2860—3560—3840
	60"	2,70	2860—3530—3860
1 mm	30"	2,86	2880—3480—3880
	60'	3,00	2900—3440—3900
0,6 mm	30"	3,08	2900—3400—3910
	40'	3,15	2920—3370—3920
0,3 mm	30"	3,38	2970—3320—3970
	60"	3,52	3010—3260—4000
0,2 mm	30"	3,56	3020—3240—4020
	40"	3,62	3060—3180—4060
0,1 mm	40"	3,92	4480

o. Cyananilin + wässrige HCl.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. VI):

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
10 mm	30"	1,86	2850
	60"	2,00	2860
4 mm	20"	2,15	2870
	40"	2,32	2880
3 mm	40"	2,45	2890
	60"	2,52	2910
2 mm	40"	2,62	2920—3660—3870
	60"	2,70	2930—3590—3890
1 mm	30"	2,86	2960—3500—3940
	60"	3,00	2990—3460—3960

Schichtdicke d	Belichtungszeit t	log ε	1/λ
0.6 mm	30'	3,08	3000—3400—3980
	40"	3,15	3040—3360—4020
0,3 mm	30"	3,38	4100
	60"	3,52	4200

Para-Cyananilin

wurde dargestellt durch Destillation von Uramidobenzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid. Man erhält ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt und mit Hilfe von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert den S. P. 86° zeigt.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. V):

1/10 mol.		1/100 mol.	
10 mm	3080	2,5 mm	3170—4200—4240
8 mm	3080	2 mm	3180—4160—4280
6 mm	3080	1,7 mm	3200—4150
4 mm	3090	1,5 mm	3200—4140
3 mm	3100	1,3 mm	3220—4120
2 mm	3110	1.2 mm	3230—4120
1 mm	3120	1 mm	3225—4100
1/100 mol.		0,8 mm	3250—4080
10 mm	3120	0,6 mm	3280—4040
8 mm	3130	0,5 mm	3300—4020
6 mm	3130	0,4 mm	3320—4000
4 mm	3150	0,2 mm	3400—3870
3 mm	3160		

p. Cyananilin + 10 HCl

wurde wie die ortho-Verbindung durch Zugabe eines zehnfachen Ueberschusses von optisch reiner Salzsäure dargestellt. Die Absorptionsmessung ergab (Fig. V):

1/100 mol.		1/1000 mol.	
100 mm	3180	25 mm	3300
80 mm	3170	20 mm	3310
60 mm	3190	17 mm	3320
40 mm	3200	15 mm	3330
30 mm	3200	12 mm	3340
20 mm	3220	10 mm	3360—4140—4260
10 mm	3240	8 mm	3380—4100—4260
1/1000 mol.		6 mm	3410—4100—4270
100 mm	3240	5 mm	3420—4040—4280
80 mm	3250	4 mm	3460—4000—4280
60 mm	3260	3 mm	3500—3940—4280
40 mm	3280	2 mm	3620—3800—4300
30 mm	3290		

ortho Cyananisol.

Die Diazochloridlösung des ortho-Anisidins[14]) wird mit heißer Kupfersulfat-Cyankaliumlösung behandelt. Ein braunes Oel scheidet sich ab, das im Vacuum fraktioniert destilliert wird, wobei die Hauptmenge dann bei gewöhnlicher Destillation bei 265 bis 266 ° übergeht.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. II):

1/10 mol.			1/100 mol.	
10 mm	3130		10 mm	3190 - 3900—4000
8 mm	3130		8 mm	3195—3870—4040
6 mm	3140		6 mm	3200—3810—4050
4 mm	3140		4 mm	3225—3800—4070
2 mm	3180		2 mm	3235—3750—4110
1,5 mm	3180		1,5 mm	3250—3650 4115
1 mm	3190	3900—4000	1 mm	3260—3640—4125
			0,8 mm	3270—3610—4150
			0,6 mm	3300—3600—4150
			0,4 mm	3340—3815—4250

Para-Cyananisol

wurde dargestellt durch 3—4stündiges Kochen von Salicylaldoxim[15]) mit Acetylchlorid und nachherigem Destillieren. Das erstarrte Oel wird in absolutem Alkohol gelöst und Wasser bis zur Trübung zugefügt. Durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man den Körper rein vom S. P. 61—62 °.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. II):

1/10 mol.		1/100 mol.	
10 mm	3410	1,5 mm	3650
8 mm	3420	1 mm	3685
6 mm	3430	0,8 mm	3715
4 mm	3430	0,6 mm	3800
2 mm	3450	0,5 mm	3800
1,5 mm	3450	0,4 mm	3850—4450—4620
1 mm	3475	0,35 mm	3850—4440—4620
1/100 mol.		0,3 mm	3870—4360—4620
10 mm	3475	0,25 mm	3880—4260 - 4620
8 mm	3485	0,2 mm	3900—4280—4620
6 mm	3485	0,17 mm	3930—4160—4630
4 mm	3490	0,15 mm	3940—4130—4634
2 mm	3590	0,12 mm	4638

[14]) Ber. 20/2955 (1887).
[15]) Ber. 22/2791 (1889).

Phenylrhodanid.

Das nach Literaturangabe [16]) hergestellte bei 231° siedende Präparat ergab folgende Absorptionsmessung (Fig. VIII):

1/10 mol.		1/100 mol.	
10 mm	2950	4 mm	3430
8 mm	2970	2 mm	3430
6 mm	3110	1 mm	3470
4 mm	3150	0,8 mm	3530
2 mm	3280	0,6 mm	3880
1 mm	3350	0,4 mm	4010
1/100 mol.		0,3 mm	4040
10 mm	3350	0,2 mm	4185
8 mm	3370	0,1 mm	4280
6 mm	3390		

Fumarnitril.

In einem Rundkolben gibt man zu 5 g Fumaramid 20 g Phosphorpentoxyd [17]) mischt gut und schließt das Ganze an ein Vacuum an. Beim Erhitzen bis auf 130° sublimiert das Nitril an den Wandungen des Kolbens. Durch wiederholtes Sublimieren erhielt ich auf diese Weise eine Ausbeute, die gegenüber der in der Literatur angegebenen wesentlich höher war.

Die Absorptionsmessung ergab (Fig. VIII):

1/10 mol.	Grenzabsorbtion $1/\lambda$	1/100 mol.	
10 mm	3880	4 mm	4110
8 mm	3880	2,5 mm	4160
6 mm	3920	2 mm	4170
4 mm	3960	1,5 mm	4185
2 mm	4040	1 mm	4210
1 mm	4070	0,8 mm	4220
1/100 mol.		0,4 mm	4250
10 mm	4070	0,2 mm	4300
8 mm	4070	0,1 mm	4310
6 mm	4080		

[16]) Ber. **23**, 739 (1890).
[17]) Amer. Chem. Journ. **46**, 523/28 (1911).

Zusammenfassung.

Im Verlauf der Arbeit konnte festgestellt werden, daß die Hydroxyl- und Aminogruppe sowohl in ortho- wie in para-Stellung zur Cyangruppe die Fluoreszenz des Benzonitril nach längeren Wellen verschiebt (bathoflore Wirkung) und gleichzeitig die Fluoreszenz verstärkt (auxoflore Wirkung). Diese Wirkungen treten bei den ortho-Derivaten am deutlichsten hervor; ferner bestätigt sich die allgemeine Beziehung zwischen Fluoreszenz und selektiver Absorption, d. h. daß einer stärkeren Fluoreszenz auch eine stärkere selektive Absorption entspricht. Dies zeigen sehr deutlich die ortho-Verbindungen, die durch ein typisch tiefes Band ausgezeichnet sind, während die para-Verbindungen meist flache Absorptionsbänder besitzen und dementsprechend auch schwächere Fluoreszenz aufweisen. Salzbildung bei den Cyanphenolen verschiebt die Fluoreszenz nach längeren Wellen mit gleichzeitiger Verstärkung der Intensität. Beim Cynanilin, besonders der ortho-Verbindung, tritt durch Salzbildung eine erhebliche Stärkung der Fluoreszenz auf mit einer geringen Verschiebung nach kürzeren Wellen, trotzdem man durch Analogieschlüsse auf Grund von Beobachtungen annehmen sollte, daß sich die Bande der des Benzonitrils bedeutend nähern würde. Weitere Einführung von Cyangruppen in das Benzonitril schwächen die Intensität und verschieben die Fluoreszenzbande gleichzeitig nach längeren Wellen. Denselben Einfluß ruft der Eintritt zweier Methylgruppen hervor. Der Eintritt von Cyangruppen in eine ungesättigte aliphatische Säure ruft weder Fluoreszenz noch selektive Absorption hervor. Dieselben Erscheinungen weist die der Cyangruppe ähnliche Rhodangruppe auf.

Vorstehende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf. angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Ley für seine wohlwollenden Unterstützungen, die er mir jederzeit zuteil werden ließ, meinen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 29. September 1892 zu Oberhausen geboren. Bestand 1913 das Abiturientenexamen an der Oberrealschule in Mülheim a. d. Ruhr. Bis Ausbruch des Krieges studierte ich in Marburg und Kiel Chemie. Nach Beendigung des Krieges legte ich in Kiel beide Verbandsexamen ab. Vom W. S. 1921/22 bis zum S. S. 1925 studierte ich in Münster i. Westf., wo ich im chemischen Universitäts-Institut vorstehende Doktorarbeit anfertigte.